

L2 ANSWER 2 OF 3 WPINDEX COPYRIGHT 2005 THE THOMSON CORP on STN
 AN 1995-183103 [24] WPINDEX
 DNC C1995-085015

TI Aq. polymer dispersion useful as primer coating material or adhesive -
 mfd. from carboxyl-modified chlorinated polypropylene, propylene
 -alpha-olefin copolymer, base and surfactant, avoiding organic solvent.

DC A17 A81 A82 G02 G03

IN KANETOU, N; KIMURA, I; KOYAMA, K

PA (SAOK) NIPPON SEISHI KK; (SAOK) NIPPON PAPER IND CO LTD

CYC 2

PI JP 07102134 A 19950418 (199524)* 5 C08L023-28 <--
 US 5539043 A 19960723 (199635) 5 C08L051-00
 JP 2700526 B2 19980121 (199808) 5 C08L023-28

ADT JP 07102134 A JP 1993-276046 19931007; US 5539043 A US 1994-311045
 19940923; JP 2700526 B2 JP 1993-276046 19931007

FDT JP 2700526 B2 Previous Publ. JP 07102134

PRAI JP 1993-276046 19931007

IC ICM C08L023-28; C08L051-00

ICS C08J003-03; C08J003-075; C08L023-10; C09J123-28

ICI C08L023:26

AB JP 07102134 A UPAB: 19960924

Aqueous dispersion (I) prepared by neutralisation of composition (II)
 composed of (A) and (B) with base (III) and dispersing the neutralised
 product into water using non-ionic surfactant (IV) is new.

(A): 70-98 wt.% carboxyl-modified chlorinated polypropylene (IIa)
 with acid value 10-20, chlorine content 15-35 wt.%,

(B): 30-2 wt.% carboxyl-modified propylene-alpha-olefin copolymer
 (IIb) with Mn 2,000-20,000, acid value 30-150,

Preparation of (I) comprising following procedure is claimed also.

(1) kneading

70-98 pts. wt., (IIa)

30-2 pts. wt. (IIb) and

0.4-15 equiv-fold to carboxyl groups (III), and

(V), and

(2) adding water to the above product to disperse.

USE - (I) is useful as material of primer coating material, adhesive.

ADVANTAGE - (I) is prepared from materials mentioned above without
 using organic solvent. (I) gives cured products with good adhesion to
 substrate, esp. polypropylene.

Dwg.0/0

FS CPI

FA AB

MC CPI: A07-A02D; A07-B03; A10-E04A; A10-E23; G02-A05E; G03-B02D2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-102134

(43) 公開日 平成7年(1995)4月18日

(51) Int. Cl. ⁶

識別記号

F I

C08L 23/28

LDB

C08J 3/03

CES

3/075

CES

C08L 23/10

LDA

C08J 3/03

CES

審査請求 未請求 請求項の数 5 F D (全5頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平5-276046

(22) 出願日 平成5年(1993)10月7日

(71) 出願人 000183484

日本製紙株式会社

東京都北区王子1丁目4番1号

(72) 発明者 木村 逸男

山口県岩国市昭和町3丁目9-1-206

(72) 発明者 金藤 典幸

山口県岩国市飯田町2丁目2-4-607

(72) 発明者 小山 欽一郎

山口県岩国市楠町2丁目5番12号

(74) 代理人 弁理士 箕浦 清

(54) 【発明の名称】 水性分散液

(57) 【要約】

【目的】 接着性に優れた塩素化ポリプロピレンの水性分散液を有機溶剤を使用せずに得る。

【構成】 酸価が10ないし60、塩素含有率が15~30重量%のカルボキシル基含有塩素化ポリプロピレンと、数平均分子量が2000ないし20000であり、酸価が30ないし150のカルボキシル基含有プロピレン- α -オレフィン共重合体とを塩基性物質で中和し非イオン性界面活性剤を使って水に分散させて水性分散液を得る。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (a) 酸価が10ないし60、塩素含有率が15～35重量%のカルボキシル基含有塩素化ポリプロピレン、70～98重量%

(b) 数平均分子量が2000ないし 20000であり、酸価が30ないし 150のカルボキシル基含有プロピレン- α -オレフィン共重合体、30～2重量%、を塩基性物質で中和し非イオン性界面活性剤を使って水に分散させたことを特徴とする水性分散液。

【請求項 2】 カルボキシル基含有塩素化ポリプロピレンの融点が 120℃以下、数平均分子量が5000ないし 4000である請求項 1 記載の水性分散液。

【請求項 3】 (a) 酸価が10ないし60、塩素含有率が15～35重量%のカルボキシル基含有塩素化ポリプロピレン、70～98重量%。

(b) 数平均分子量が2000ないし 20000であり、酸価が30ないし 150のカルボキシル基含有プロピレン- α -オレフィン共重合体、30～2重量%、を混合し、非イオン性界面活性剤、及びカルボキシル基に対して 0.4～1.5 化学当量の塩基性物質を加えて熔融混練し、混練物に水を加えて水中に分散体を形成させることを特徴とする水性分散液の製造方法。

【請求項 4】 カルボキシル基含有塩素化ポリプロピレンの、融点が 120℃以下、数平均分子量が5000ないし 4000である請求項 3 記載の水性分散液の製造方法。

【請求項 5】 接着性に優れた請求項 1 または 2 記載の水性分散液。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、ポリプロピレン系樹脂成型品を塗装する際に使用するプライマーや塗料、ポリプロピレン系樹脂製品を他の基材と接着する際のプライマーや接着剤等の用途に適した水性分散液に関する。

【0002】

【従来の技術】 ポリプロピレン系樹脂は優れた性質を持ち価格が安いことから、家庭電化製品や自動車部品等に多量に使用されている。しかし、ポリプロピレン系樹脂は無極性であるため、塗装や接着が困難であるという欠点を有している。このため、ポリプロピレン系樹脂の塗装や接着の場合には、塩素化ポリプロピレンを主成分とするプライマーを使用することが一般的である。しかし、塩素化ポリプロピレンはトルエン・キシレン等の芳香族系有機溶剤に溶解させて使用するので、多量の芳香族系有機溶剤を使わざるを得ず、安全衛生・環境汚染の面から問題があった。

【0003】 そこで、塩素化ポリプロピレンの水性分散液を製造する試みがなされてきている。カルボキシル基含有塩素化ポリプロピレンの水分散物（特開平1-256549号公報、特開平3-124779号公報、特開平3-182534号公報）、グラフト変性した塩素化ポリプロピレンの水分散

物（特開平1-256556号公報、特開平2-284973号公報、特開平4-88026 号公報）、他のエマルジョンとの混合物（特開平1-153778号公報）、反応性界面活性剤の使用（特願平4-258936号）等が提案されている。しかし、これらの方法は塩素化ポリプロピレンの有機溶剤溶液を出発物質として水に分散したものであり、水分散過程で多量の有機溶剤を使用せざるを得ないという本質的な欠陥があった。

【0004】 一方、固形の塩素化ポリプロピレンから直接水分散物を作る提案もなされている。塩素化ポリプロピレンに粘着剤とポリビニルアルコールを加え押出し機で水性分散液を造る方法（特開昭58-80337号公報）、塩素化ポリプロピレンにエチレン酢酸ビニル共重合体やワックスを加えカチオン性あるいはアニオン性のアクリル共重合体で水に分散する方法（特開昭58-120655 号公報、特開昭59-4637 号公報）、アミノ基をもつアクリル系樹脂で水に分散する方法（特開平1-223147号公報）等が提案された。しかし、これらの方法は塩素化ポリプロピレン以外の成分が多く添加されるため接着性が劣ったり、二軸押出し機を使用せねばならず初期投資がかさむという問題点があった。また、ポリオールの助けを借りて水に分散するという方法（特許公表平4-506530号公報）も提案されたが、これは耐水性が悪いという欠点があった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 上記のように塩素化ポリプロピレンの水分散物を作る場合、その製造過程でトルエン、キシレン等の芳香族系有機溶剤を多量に使用するという問題点があった。これは塩素化ポリプロピレンが熱により脱塩酸して分解しやすいため、低温で水分散を行わざるを得ず、そのためには有機溶剤に溶解させてからでないと難しいためである。また、固形品の塩素化ポリプロピレンを熔融状態とし水を加えて直接水分散体を作る方法は、軟化剤・改質剤等の他成分を加えざるを得ず、性能が劣るという問題点があった。

【0006】

【課題を解決するための手段】 前記問題点を解決するため本発明者等は鋭意研究した結果、

(a) 酸価が10ないし60、塩素含有率が15～35重量%のカルボキシル基含有塩素化プロピレン、70～98重量%

(b) 数平均分子量が2000ないし 20000であり、酸価が30ないし 150のカルボキシル基含有プロピレン- α -オレフィン共重合体、30～2重量%、を混合し、非イオン性界面活性剤、及びカルボキシル基に対して 0.4～1.5 化学当量の塩基性物質を加えて熔融混練し、混練物に水を加えて水中に分散体を形成させることにより有機溶剤を使用せず接着性の優れた水性分散液を製造できることを見出し本発明をなすに至った。以下に本発明を詳細に説明する。

【0007】 (a) 成分のカルボキシル基含有塩素化ポリ

プロピレンはポリプロピレンを四塩化炭素等の塩素に不活性な溶剤に溶解させて塩素ガスを吹込んで塩素化して得られるもので、塩素化の前あるいは後に不飽和カルボン酸またはその無水物をグラフト共重合することによりカルボキシル基を導入することができる。

【0008】原料のポリプロピレンとしてはアイソタクチックポリプロピレン、アタクチックポリプロピレン、プロピレン- α -オレフィン共重合体等を使用することができるが、最終製品の接着性の点からアイソタクチックポリプロピレンが好ましい。塩素含有率は15~35重量%が好ましく、15重量%以下では、融点、熔融粘度が高過ぎて水分散がうまく行えない。35重量%以上では接着性が劣るようになる。さらに好ましくは18~28重量%である。カルボキシル基含有塩素化ポリプロピレンの酸価は10ないし60が好ましく、酸価が10以下では極性材料への接着性が劣り、酸価が60以上ではポリプロピレンへの接着性が劣るようになる。

【0009】カルボキシル基を導入するための不飽和カルボン酸またはその無水物としては、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、アリルコハク酸、メサコン酸、アコニット酸等が挙げられる。これらは有機過酸化物を触媒として加熱攪拌しながらポリプロピレンに添加してグラフト共重合する（例えば、特開昭59-75958号公報）。

【0010】カルボキシル基含有塩素化ポリプロピレンの数平均分子量は5000ないし40000が好ましく数平均分子量が5000以下だと接着性が劣り、40000以上だと水分散がうまく行かない。また、融点は120℃以下が好ましく、120℃以上だと水分散がうまく行かない。

【0011】(b)成分のカルボキシル基含有プロピレン- α -オレフィン共重合体はプロピレン- α -オレフィン共重合体に不飽和カルボン酸またはその無水物をグラフト共重合してカルボキシル基を導入したものである。

【0012】プロピレン- α -オレフィン共重合体はプロピレンと α -オレフィンをランダム共重合またはブロック共重合したものであり、ブロック共重合体よりはランダム共重合体のほうが好ましい。 α -オレフィンとしてはエチレン、ブテン-1、ペンテン-1、ヘキセン-1等が挙げられ、これらを2種類以上共重合してもよい。これらの中でも樹脂の物性の点でエチレンまたは1-ブテンが好ましい。また、プロピレン成分の割合は55モル%以上が好ましい。

【0013】カルボキシル基を導入するための不飽和カルボン酸またはその無水物のグラフト共重合は、前述の(a)成分の項で述べたのと同様にアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、アリルコハク酸、メサコン酸、アコニット酸等を有機過酸化物を触媒として同様な方法でグラフト共重合して行うことができる。

【0014】カルボキシル基含有プロピレン- α -オレフィン共重合体の酸価は30ないし150が好ましく、30以下では水分散が難しく、150以上では最終製品を被膜とした時の耐水性が悪くなる。また、数平均分子量は2000~20000が好ましく2000では水性分散液の接着性が劣り、20000以上では水分散がうまく行かない。

【0015】(a)成分と(b)成分の量は(a)成分70~98重量%、(b)成分30~2重量%が好ましい。(b)成分の量が30重量%より多いと(a)成分と(b)成分との相溶性が悪くなって水分散液としたとき安定性が悪くなる。(b)成分の量が2重量%より少ないと水分散が難しくなる。

【0016】非イオン性界面活性剤としては、ポリオキシエチレンアルキルエステル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェノールエーテル、ソルビタンアルキルエステル、ポリグリセリンエステル、プルロニック型等が例示できる。非イオン性界面活性剤はHLBの異なる2種類を混合して用いてもよい。また、非イオン性界面活性剤を主体として少量のアニオン性界面活性剤を併用してもよい。

【0017】塩基性物質を加えるのはカルボキシル基を中和しイオン化して水への分散を良好にするためであり、塩基性物質を加えないと安定性のよい分散液が得られない。塩基としては水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アンモニア、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、ヘキシルアミン、オクチルアミン、エタノールアミン、プロパノールアミン、ジエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、N,N-ジメチルエタノールアミン、2-ジメチルアミノ-2-メチル-1-プロパノール、2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール、モルホリン等を例示することができる。

【0018】これらは条件によって適宜選択する必要があるが、エタノールアミン、2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール等のヒドロキシル基を持つアミンが好ましい。使用する塩基の量はカルボキシル基に対し化学当量の0.4~1.5倍の範囲が適当であり、好ましくは0.5~1.2倍である。0.4倍以下では安定性の良い分散液を製造することができない。

【0019】本発明において、水性分散液を得る方法は、(a)成分のカルボキシル基含有塩素化ポリプロピレンに(b)成分のカルボキシル基含有プロピレン- α -オレフィン共重合体を加えて約120℃で溶解させ、非イオン性界面活性剤、カルボキシル基に対して0.4~1.5化学当量の塩基性物質を加えて熔融混練し、熔融状態において80~98℃の水を加えてW/O型の分散体を形成させ、続いて水を加えながらこれをO/W型の分散体に転相させ、必要により追加量の水を添加することにより水性分散液を製造することができる。

【0020】水を加えていくと系の粘度が急上昇するが、さらに水を加えると相転換が起こって粘度が下がり、任意に水で希釈できる水性分散液を得ることができる。加熱する温度は融点以上であり90~120℃が好ましい。120℃以上に上げると塩素化ポリプロピレンが脱塩酸しやすくなって分解が激しくなり茶色に変色したり装置が腐食するので好ましくない。

【0021】反応装置は攪拌機とジャケットを備えた反応容器を用いればよく、強力な攪拌ができるほうが望ましいがそうでなくても水性分散液の製造は可能である。また、水分散にあたってエポキシ化合物等の安定剤を加えてもよい。

【0022】このようにして水に分散させた本発明の分散液は、ポリオレフィン系樹脂特にポリプロピレンに対する密着性に優れており、極性基材への接着性もあるので塗装や接着の際のプライマーや塗料、接着剤用として優れている。また、粒子径が小さく安定性も良好である。本発明の水性分散液はそのままでも顔料を混ぜて使用してもよく、他の水性の樹脂成分をブレンドしてもよい。各種の添加剤を加えてもよいし、水の蒸発を助け乾燥性を上げるため少量の水溶性有機溶剤を添加してもよい。ロールコート、スプレー、はけ塗り等により基材樹脂に塗布することができる。

【0023】

【作用】塩素化ポリプロピレンは熱に不安定なため有機溶剤の助けを借りなければ水に分散させることができなかった。しかし、本発明ではカルボキシル基含有プロピレン- α -オレフィン共重合体を使用すると塩素化ポリプロピレンの熱分解が抑制されることを見出したことにより、有機溶剤なしで水分散液を得ることを可能にしたものである。さらに、カルボキシル基含有プロピレン- α -オレフィン共重合体はポリプロピレンに対する接着性を有しているので、該成分の添加により塩素化ポリプロピレンの接着性を低下させることがない。

【0024】

【実施例】以下、本発明を実施例により具体的に説明するが本発明はこれによって限定されるものではない。

【0025】（製造例1）数平均分子量が30000であるアイソタクチックポリプロピレン500gを、攪拌機と滴下ロートとモノマーを還流するための冷却管を取り付けた三口フラスコに入れ、180℃で一定に保たれた油浴中で完全に溶解した。フラスコ内の窒素置換を約10分間行った後、攪拌を行いながら無水マレイン酸20gを約5分間かけて投入し、次にジ-*t*-ブチルパーオキシド2gを10mlのヘプタンに溶解し滴下ロートより約30分間かけて投入した。このとき、系内は180℃に保たれ、さらに約1時間反応を継続した後、アスピレーターでフラスコ内を減圧しながら約30分間かけて未反応の無水マレイン酸を取り除いた。次にこの生成物をガラスライニングされた反応釜に約300g投入し、5リットルの四塩化炭素

を加え、2kg/cm²の圧力下に110℃で十分に溶解した後、紫外線を照射しつつ、塩素含有率が24重量%になるまでガス状の塩素を反応釜底部より吹込んだ。反応終了後、押し出し機を通して溶媒である四塩化炭素を減圧除去しカルボキシル基含有塩素化ポリプロピレンの固形品ペレットを得た。このものの酸価は26、融点は90℃、数平均分子量は28000であった。

【0026】（製造例2）攪拌機、冷却管および滴下ロートを取り付けた四口フラスコ中でプロピレン-ブテン-エチレン共重合体（プロピレン成分68モル%）500gを加熱溶解させた後、系の温度を180℃に保って攪拌しながら無水マレイン酸49gとジクミルパーオキサイド8gをそれぞれ3時間かけて滴下させ、その後3時間反応させた後、アスピレーターでフラスコ内を減圧しながら約30分間かけて未反応の無水マレイン酸を取り除いた。得られた生成物は酸価75、融点95℃、数平均分子量12000であった。

【0027】（実施例1）製造例1のカルボキシル基含有塩素化ポリプロピレン80gと製造例2のカルボキシル基含有プロピレン- α -オレフィン共重合体20gを攪拌機付きのフラスコに取り120℃に加熱して溶解させた。非イオン性界面活性剤ノニオンNS-212（日本油脂製）10gを加えてよく攪拌し、エタノールアミン3g（0.7化学当量）を添加した。温度を100℃に保ち、強く攪拌しながら90℃の水を少量ずつ加えていった。粘度が上昇したが、そのまま水を加え続けると粘度は低下した。水を150g加えたところで内容物を取り出した。内容物は乳白色の液体であった。

【0028】（実施例2）製造例1のカルボキシル基含有塩素化ポリプロピレン95gと製造例2のカルボキシル基含有プロピレン- α -オレフィン共重合体5gを攪拌機付きのフラスコに取り120℃に加熱して溶解させた。非イオン性界面活性剤ノニオンNS-212（日本油脂製）15gを加えてよく攪拌し、モルホリン3g（0.7化学当量）を添加した。温度を100℃に保ち、強く攪拌しながら90℃の水を少量ずつ加えていった。粘度が上昇したが、そのまま水を加え続けると粘度は低下した。水を150g加えたところで内容物を取り出した。内容物は乳白色の液体であった。

【0029】（比較例1）製造例1のカルボキシル基含有塩素化ポリプロピレン100gを攪拌機付きのフラスコに取り120℃に加熱して溶解させた。非イオン性界面活性剤ノニオンNS-212（日本油脂製）10gを加えてよく攪拌し、エタノールアミン2g（0.7化学当量）を添加した。温度を100℃に保ち、強く攪拌しながら90℃の水を少量ずつ加えていった。粘度が上昇し、そのまま水を加え続けたが分散液にならず樹脂と水が分離した。

【0030】（比較例2）製造例1のカルボキシル基含有塩素化ポリプロピレン80gと融点100℃の酸変性ポリエチレンワックス20gを攪拌機付きのフラスコに取り1

20℃に加熱して熔融させた。非イオン性界面活性剤ノニオンNS-212（日本油脂製）15gを加えてよく攪拌し、エタノールアミン2g（0.7化学当量）を添加した。温度を100℃に保ち、強く攪拌しながら90℃の水を少量ずつ加えていった。粘度が上昇したが、そのまま水を加え続けると粘度は低下した。水を150g加えたところで内容物を取りだした。内容物は乳白色の液体であったが、放置すると沈殿が生成した。

【0031】（比較例3）製造例1のカルボキシル基含有塩素化ポリプロピレン100gとトルエン20gを攪拌機付きのフラスコ取り120℃に加熱して熔融させた。非イオン性界面活性剤ノニオンNS-212（日本油脂製）20gを加えてよく攪拌し、エタノールアミン2g（0.7化学当量）を添加した。温度を100℃に保ち、強く攪拌

しながら90℃の水を少量ずつ加えていった。粘度が上昇したが、そのまま水を加え続けると粘度は低下した。水を150g加えたところで内容物を取りだした。内容物は乳白色の液体であったが、大きな塊が多数あった。

【0032】（試験例）実施例1、2の水性分散液、及び比較例2、3の水性分散液をろ過した液をポリプロピレン樹脂板にスプレー塗布し、80℃で15分乾燥した。次に、二液型ウレタン系上塗り塗料を塗装し、10分間室温で放置し、熱風乾燥器を用いて80℃で30分間強制乾燥した。得られた塗装板を室温で1日間放置した後塗膜の試験を行った。結果を表1に示した。

【0033】

【表1】

組成物	密着性	耐ガソリン性	耐水性
実施例1	100/100	良好	良好
実施例2	100/100	良好	良好
比較例2	20/100	剥がれ	剥がれ
比較例3	80/100	剥がれ	小さいフクレあり

【0034】なお、試験方法は次の通りである。

・密着性

塗膜表面にカッターで素地に達する切れ目を入れて1mm間隔で100個のゴバン目を作り、その上にセロハン粘着テープを密着させて180度方向に引き剥し、残存するゴバン目の数を数えた。

【0035】・耐ガソリン性

塗膜表面に素地に達する切れ目を入れ、レギュラーガソリンに2時間浸漬後、塗膜の状態を目視にて観察した。

【0036】・耐水性

・50℃の温水に10日間浸漬した後、塗膜の状態を目視に

て観察した。

【0037】

【発明の効果】比較例1では水分散液が製造できないのに対し、実施例1、2では水分散液が製造できており本発明の効果がはっきりわかる。比較例2では沈殿を無視すれば水分散液が製造できるものの表1からわかるように接着性が劣っている。比較例3では有機溶剤を使用しており、しかも塊が生じている。このように本発明は有機溶剤を使用せず接着性に優れた水分散液を作ることができる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁴

C 0 9 J 123/28

// C 0 8 L 23:26

識別記号

J C M

庁内整理番号

F I

技術表示箇所